

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-293052

(43)Date of publication of application : 16.10.1992

(51)Int.Cl.

G03F 7/027
B32B 27/30
G03F 7/031
G03F 7/033
H01L 21/027
H05K 3/06

(21)Application number : 03-058747

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 22.03.1991

(72)Inventor : ICHIKAWA TATSUYA
MINAMI YOSHITAKA
KAMAKURA YUICHI

(54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION AND LAMINATE USING SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the photopolymerizable composition and a photosensitive film superior in developability, a resist form, and plating resistance.

CONSTITUTION: The photopolymerizable composition is characterized by comprising an additionally polymerizable unsaturated compound having at least 2 ethylenically unsaturated double bonds in the molecule, a photopolymerization initiator, and a binder resin of a copolymer of plural components, comprising repeating units each derived from each of 3 groups of p-vinylbenzoic acid, α , β -ethylenically unsaturated carboxylic acid, and (meth)acrylate, and having a weight average molecular weight of 5×10^4 - 2×10^5 , and the photosensitive film is obtained by laminating this composition on a support film.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-293052

(43) 公開日 平成4年(1992)10月16日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/027	5 0 2	9019-2H		
B 3 2 B 27/30		8115-4F		
G 0 3 F 7/031		9019-2H		
7/033		9019-2H		
		7352-4M		
			H 0 1 L 21/30	3 0 1 R
			審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 7 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願平3-58747	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号
(22) 出願日	平成 3 年(1991) 3 月22日	(72) 発明者	市川 立也 茨城県日立市東町四丁目13番 1 号 日立化成工業株式会社山崎工場内
		(72) 発明者	南 好隆 茨城県日立市東町四丁目13番 1 号 日立化成工業株式会社山崎工場内
		(72) 発明者	鎌倉 祐一 茨城県日立市東町四丁目13番 1 号 日立化成工業株式会社山崎工場内
		(74) 代理人	弁理士 若林 邦彦

(54) 【発明の名称】 光重合性組成物及びこれを用いた積層体

(57) 【要約】

【目的】 現像性、レジスト形状及び耐めっき性に優れた光重合性組成物及び感光性フィルムを提供する。

【構成】 分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和二重結合を含有する付加重合性不飽和化合物、光重合性開始剤及び結合剤を含有し、該結合剤がp-ビニル安息香酸、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸及びアクリレート又はメタクリレートの各群から少なくとも1種ずつ選ばれた成分から誘導された繰り返し単位から成り、重量平均分子量が50000～200000の多元共重合体であることを特徴とする光重合性組成物及び該組成物を支持フィルム上に積層してなる感光性フィルムを提供する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和二重結合を含有する重合性不飽和化合物、光開始剤及び結合剤を有する光重合性組成物において、前記の結合剤が次の(A)、(B)及び(C)：

(A) p-ビニル安息香酸

(B) α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸及び

(C) 炭素数1～10個の脂肪族炭化水素基を有するアクリレート又はメタクリレート

の各群から少なくとも1種ずつ選ばれた成分から誘導された繰り返し単位から成り、重量平均分子量が5000～200000の多元共重合体であることを特徴とする光重合性組成物。

【請求項2】 結合剤が、酸価60～200mg KOH/gの多元共重合体である請求項1記載の光重合性組成物。

【請求項3】 結合剤が成分(A)を5～30重量%、成分(B)を10～30重量%及び成分(C)を40～85重量%含む多元共重合体である請求項1又は2記載の光重合性組成物。

【請求項4】 光重合開始剤0.1～10重量%、重合性不飽和化合物7.5～55重量%及び結合剤30～80重量%からなる請求項1、2又は3記載の光重合性組成物。

【請求項5】 請求項1、2、3又は4記載の光重合性組成物の層を支持フィルム上に積層してなる積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、感光性樹脂組成物及びこれを用いた積層体（以下、感光性フィルムと称する。）に関し、さらに詳しくは、現像性、耐エッチング性及び耐めっき性に優れた感光性樹脂組成物及び感光性フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、プリント回路板の製造分野において、エッチング、めっき等に用いられるレジスト材料としては、感光性樹脂組成物が広く用いられている。プリント回路板は感光性フィルムを銅基板上にラミネートして、パターン露光した後、未露光部を現像液で除去し、エッチング又はめっき処理を施して、パターンを形成させた後、硬化部分を基板上から剥離除去する方法によって製造されている。

【0003】 感光性フィルムを用いたプリント回路板の製造においては、現像処理した硬化膜の形状によって、次工程のエッチング、めっき処理後のライン形状が大きく左右されてしまうことが知られている。つまり、硬化膜のライン形状（以下、レジスト形状と略称する）に凹凸があれば、生産したプリント回路板の銅のライン形状もそれに応じて凹凸が生じ、欠陥となる。

【0004】 また、従来のアルカリ現像型感光性フィルムでは、現像時間が長く、作業性に劣るものであった。

(2)

特開平4-293052

2

この現像時間を短縮する方法として、結合剤ポリマー中のカルボキシル基の含有量を増加させる手法があるが、この手法ではレジスト形状に凹凸が生じてしまい、未だ工業的実施は困難である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記の従来技術の問題を解決し、現像性が良好で、しかもレジスト形状及び耐めっき性に優れた光重合性組成物及び感光性フィルムを提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の光重合性組成物は、分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和二重結合を含有する重合性不飽和化合物、光重合性開始剤及び結合剤を含有し、結合剤が次の(A)、(B)、(C)：

(A) p-ビニル安息香酸

(B) α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸及び

(C) 炭素数1～10個の脂肪族炭化水素基を有するアクリレート又はメタクリレート

の各群から少なくとも1種ずつ選ばれた成分から誘導された繰り返し単位から成り、重量平均分子量が5000～200000の多元共重合体であることを特徴とする光重合性組成物並びに支持フィルム上に前記光重合性組成物の層を積層してなる感光性フィルムに関する。

【0007】 本発明に用いる結合剤を構成する繰り返し単位は、上記のように成分(A)、成分(B)及び成分(C)の各群から少なくとも1種ずつ選択された成分から誘導されるものである。ここで、成分(A)のp-ビニル安息香酸の好ましい具体例としては、PVBA（北興化学工業社製、商品名）を挙げることができる。

【0008】 成分(B)の α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の好ましい具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸又はその無水物、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸、フマル酸モノアルキルエステル等を挙げることができる。特に好ましいのはアクリル酸又はメタクリル酸である。

【0009】 成分(C)は、炭素数が1～10個の脂肪族炭化水素基を有するアクリレート又はメタクリレートである。ここで、脂肪族炭化水素基は、直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又はシクロアルキル基であってよい。成分(C)の好ましい具体例としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、sec-ブチルアクリレート、sec-ブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート、tert-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート等を挙げ

3

ることができる。これらのうち、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート及びエチルメタクリレートが特に好ましい。

【0010】重合体を構成する(A)、(B)及び(C)成分の各群には、結合剤として必要な性能を満たすために好ましい含有量の範囲がそれぞれ存在する。成分(A)は、弱アルカリ水溶液での現像性を付与し、かつエッチング液、めっき液などの薬品に対する耐性を付与する成分であり、結合剤の全重量基準で5〜30重量%が好ましい。成分(A)が5重量%未満であると、現像性が悪化する傾向があり、30重量%を越えると、耐めっき性が低下する傾向がある。また、成分(B)は、弱アルカリ水溶液での現像性を付与するものであり、結合剤の全重量基準で10〜30重量%が好ましい。成分(B)が10重量%未満であると、現像性が悪化する傾向があり、30重量%を越えると、耐めっき性が低下する傾向がある。

【0011】なお、成分(A)+成分(B)の合計量は、15〜60重量%であることが好ましい。この合計量が15重量%未満では弱アルカリ水溶液での現像が困難であるのに対し、60重量%を越えると、光重合し、硬化したレジスト像の弱アルカリ水溶液に対する耐性が不足してレジスト像に欠陥を生じ易い。

【0012】一方、成分(C)は、レジストの弱アルカリ現像液、エッチング液、めっき液などの薬品に対する耐性を付与する成分であり、結合剤の全重量基準で40〜85重量%が好ましい。成分(C)が40重量%未満では、前記薬品への耐性が不足し、85重量%を越える

結合剤 No. 1

単量体	配合量(重量%)
p-ビニル安息香酸	5.0
メタクリル酸	15.0
メチルアクリレート	30.0
メチルメタクリレート	50.0
重合溶媒 ; メチルグリコール	
重量平均分子量	120000

【0019】

結合剤 No. 2

単量体	配合量(重量%)
p-ビニル安息香酸	10.0
メタクリル酸	10.0
エチルアクリレート	30.0
メチルメタクリレート	50.0
重合溶媒 ; メチルグリコール	
重量平均分子量	125000

【0020】

結合剤 No. 3

単量体	配合量(重量%)
-----	----------

(3)

特開平4-293052

4

と耐アルカリ性が高すぎるため現像性が不足する傾向がある。

【0013】本発明に用いられる結合剤は、上記の成分(A)、(B)及び(C)を通常の方法で共重合させ、多元共重合体として得られるものである。溶液重合によって共重合させる場合、重合溶媒としては、メチルグリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等が好ましい。

【0014】重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル等が使用できる。

【0015】本発明の光重合性組成物に結合剤として用いる多元共重合体の重量平均分子量は、50000〜200000であることを必要とする。この重量平均分子量が50000未満であると、レジストの機械的強度、耐現像液性、耐溶剤性、耐薬品性等が劣る。また、200000を越えると、現像時間が著しく長くなり、不都合である。

【0016】また、本発明に用いる結合剤は、酸価60〜200mg KOH/gの多元共重合体であることが好ましい。酸価が60mg KOH/g未満であると、現像性が悪化する傾向があり、200mg KOH/gを越えると、耐めっき性が低下する傾向がある。

【0017】結合剤の好ましい重合体の具体例を次に示すが、これのみに限定されるものではない。これらの重合体は、当業者には公知の任意の重合技術により製造することができる。

【0018】

(4)

特開平4-293052

5

6

p-ビニル安息香酸	15.0
メタクリル酸	5.0
メチルメタクリレート	50.0
シクロヘキシルメタクリレート	30.0
重合溶媒 ; メチルグリコール	
重量平均分子量 140000	

【0021】結合剤は、本発明の光重合性組成物中に30～80重量%含まれることが好ましい。結合剤の含有量が30重量%未満であると、コールドフローを起こす傾向があり、80重量%を越えると、レジスト形状が悪化する傾向がある。

【0022】本発明の光重合性組成物は、上記のような結合剤の他に、分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和二重結合を含有する付加重合性不飽和化合物及び光開始剤を含むものである。ここで、本発明の光重合性組成物に好適に用いられる付加重合性不飽和化合物の具体例としては、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(メタクリレート又はアクリレートを意味する、以下同じ)、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(エチレン基の数が2～14のもの)、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシトリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(プロピレン基の数が2～14のもの)、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAポリオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAトリオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAデカオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリレート等が挙げられる。付加重合性不飽和化合物は、1種又は2種以上用いてもよい。

【0023】重合性不飽和化合物の含有量は、光重合性組成物の全重量基準で、好ましくは約7.5～55重量%、より好ましくは約15～45重量%である。この含有量が7.5重量%未満であると、レジストの機械強度、耐現像液性、耐薬品性(例えば、耐めっき性)等が劣る傾向がある。55重量%を越えると、密着性が低下する傾向がある。

【0024】本発明の組成物に好適に用いられる光重合開始剤としては、前記重合性不飽和化合物の重合を開始させる単一の化合物、又は2種以上の化合物を組合わせた光重合開始剤系は全て用いることができる。好まし

い具体例としては、次の化合物を挙げるができる。ベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、N, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン等の芳香族ケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メチルメルカプトフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体などが挙げられる。

【0025】光重合開始剤又は光重合開始剤系の含有量は、好ましくは光重合性組成物の総重量基準で約0.1～10重量%である。該配合量が少なすぎると、十分な感度が得られず、多すぎると、露光の際に組成物の表面での光吸収が増加して内部の光硬化が不充分となることがある。

【0026】本発明の光重合性組成物には、必要に応じて可塑剤、イメージング剤、密着性付与剤、熱重合禁止剤、染料、顔料、充填剤などを配合することができる。

【0027】本発明の光重合性組成物は、金属面、例えば、銅、ニッケル、クロム、好ましくは銅の上に、液状レジストとして塗布して乾燥後、保護フィルムを被覆して用いるか、又は感光性フィルムとして用いられる。光重合性組成物層の厚みは、用途により異なるが、通常、乾燥後の厚みで10～100μm程度である。液状レジストとした場合は、保護フィルムとしてポリエチレン、ポリプロピレン等の不活性なポリオレフィンフィルムが用いられる。感光性フィルムは、ポリエステル等の支持フィルム上に光重合性組成物を塗布し、乾燥後、必要によりポリオレフィン等の保護フィルムを積層して得ることができる。光重合性組成物は、必要に応じて他の溶剤と混合して溶液として塗布してもよい。

(5)

特開平4-293052

7

8

【0028】前記の光重合性組成物層は、ア트워크と呼ばれるネガ又はポジマスクパターンを通して活性光線が照射された後、現像液で現像され、レジストパターンとされる。この際用いられる活性光線としては、例えばカーボンアーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線を有効に放射するものが用いられる。現像液としては安全かつ安定であり、操作性が良好なものが用いられ、例えば、一般の溶剤現像型のフォトリソレジストでは、1, 1, 1-トリクロロエタン等が、アルカリ現像型のフォトリソレジストでは炭酸ナトリウムの希薄溶液等が用いられる。現像の方法には、ディップ方式、バドル方式、スプレー方式等があり、高圧スプレー方式が解像度向上のためには最も適している。

結合剤 No. 4

単量体	配合量 (重量%)
メタクリル酸	25.0
メチルアクリレート	30.0
メチルメタクリレート	45.0
重合溶媒 ; メチルグリコール	
重量平均分子量 110000	

【0032】

結合剤 No. 5

単量体	配合量 (重量%)
メタクリル酸	20.0
メチルアクリレート	30.0
メチルアクリレート 50.0	
重合溶媒 ; メチルグリコール	
重量平均分子量 100000	

【0033】

結合剤 No. 6

単量体	配合量 (重量%)
メタクリル酸	20.0
メチルメタクリレート	30.0
シクロヘキシルメタクリレート	50.0
重合溶媒 ; メチルグリコール	
重量平均分子量 130000	

【0034】実施例1~3及び比較例1~3

※か1種を含み、他の要素は同一の下記光重合性組成物溶液を得た。

結合剤として、前記の結合剤 No. 1~6 のうちのいずれ※

組 成	重量部
結合剤の35重量%溶液	171.4
ベンゾフェノン	4.5
N, N' -テトラエチル-4, 4' -ジアミノベンゾフェノン	0.17
ビス (N, N -2-エチルヘキシル) アミノメチレン-5-カルボキシ-	
1, 2, 3-ベンゾトリアゾール	0.1
トリプロモメチルフェニルスルホン	1.0
ロイコクリスタルバイオレット	1.0
マラカイトグリーン	0.04
ビスフェノールAデカオキシエチレンジメタクリレート	40.0

【0035】次いで、この光重合性組成物溶液を25μ 50 m厚のポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に

9

塗布し、100℃の熱風対流式乾燥機で約10分間乾燥して感光性フィルムを得た。光重合性組成物層の乾燥後の膜厚は50μmであった。

【0036】一方、銅箔（厚さ35μm）を両面に積層したガラスエポキシ材である銅張り積層板（日立化成工業社製、MCL-E-61）の銅表面を#800のサンドペーパーで研磨し、水洗し、空気流で乾燥し、得られた銅張り積層板を60℃に加温し、その銅面上に前記の光重合性組成物層を120℃に加熱しながらラミネートした。

【0037】次いで、このようにして得られた基板に、ネガフィルムを使用して3kWの高圧水銀灯（オーク製作所社製、HMW-201B）で70mJ/cm²の露光を行った。次いで、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥ぎ取り、30℃の1重量%炭酸ナトリウム水溶液を1.0kg/cm²で60秒間スプレーすることにより未露光部を除去した。

【0038】得られた基板を下記のめっき条件でめっきした。

(a) 脱脂工程

エンプレートPC-455（メルテックス社製）（25容量%）、25℃で2分

(b) 水洗工程

組 成

Sn(BF₄)₂ (45%)

64ml/l

Pb(BF₄)₂ (45%)

22ml/l

ホウフッ化水素酸 (45%)

200ml/l

ブルテンLAスターター

40ml/l

ブルテンLAコンダクティビティソルト

20g/l

純水

全量1リットルになるまでの量

20~25℃、1.0~1.8A/dm²、10~18分

(j) 水洗工程

2~3槽、各30~60秒

【0039】めっき後、乾燥し、直ちにセロテープを貼り、これを垂直方向に引き剥がして（90°ピールオールオフ試験）レジストの剥がれの有無を調べた。次いで、50℃の3重量%水酸化ナトリウム水溶液を1.5kg

(6)

特開平4-293052

10

* 2~3槽、各20~40秒

(c) ソフトエッチング工程

過硫酸ナトリウム (150g/l)、25℃で2分

(d) 水洗工程

2槽、各20~40秒

(e) 硫酸浸漬工程

10容量%、25℃で1~2分

(f) 硫酸めっき工程

メルテックス社製カップグリーンPCM浴

10 組 成

硫酸銅 75.0g/l

硫酸 (98%) 190.0g/l

塩酸 (35%) 0.1g/l

カップグリーンPCM 5.0ml/l

純水 全量1リットルになるまでの量

20~25℃、2.0~2.5A/dm²、50~60分

(g) 水洗工程

2~3槽、各30~60秒

(h) ホウフッ化水素酸浸漬工程

20 42%ホウフッ化水素酸 (20容量%)、25℃で1~2分

(i) 半田めっき

* メルテックス社製ブルティン浴

64ml/l

22ml/l

200ml/l

40ml/l

20g/l

全量1リットルになるまでの量

20~25℃、1.0~1.8A/dm²、10~18分

/cm²で200秒間スプレーすることにより光硬化部分を剥離し、乾燥後、上方から光学顕微鏡でめっきもぐりの有無を観察した。これらの結果を表1に示す。

【0040】

【表1】

表 1

	結合剤 No.	テープテスト	もぐりの有無
実施例1	1	剥がれなし	なし
実施例2	2	剥がれなし	なし
実施例3	3	剥がれなし	なし
比較例1	4	剥がれあり	あり
比較例2	5	剥がれあり	あり
比較例3	6	剥がれあり	あり

【0041】

【発明の効果】本発明の光重合性組成物は、プリント回

路板の製造に有用であり、現像性、レジスト形状及び耐
めっき性に優れた感光性フィルムを得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

H01L 21/027

H05K 3/06

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 6921-4E